

(11) Japanese Patent Publication No. 70770/1992

(24) (44) Publication Date: November 11, 1992

(54) Title of the Invention:

ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR

(21) Japanese Patent Application No. 149595/1983

(22) Filing Date: August 18, 1983

(65) Japanese Patent Laid-Open No. 42809/1985

(43) Laid-Open date: March 7, 1985

(72) Inventors: Takayoshi MURANAKA

Shigeru MORIMOTO

(71) Applicant: Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.

(56) Reference Document: Japanese Patent Laid-Open No.  
105312/1984 (JP, A)

SPECIFICATION

(57) Claims

1. An electric double layer capacitor in which a device is constituted such that a separator impregnated with an electrolytic liquid is interposed between polarizable electrodes each comprising an electrode material primarily made of an active carbon, characterized in that an average pore diameter of the activated carbon is 15 Å or more.

2. The electric double layer capacitor as set forth in Claim 1, characterized in that the activated carbon is in a powder state and a fibrous fabric or paper.

#### Detailed Description of the Invention

##### Industrial Field of Application

The present invention relates to an electric double layer capacitor which is characterized in that it has an extremely large electrostatic capacity by utilizing an electric double layer formed at a phase boundary between a polarizable electrode and an electrolyte. In this electric double layer capacitor, a thickness of a dielectric body is as thin as several Å compared with 14 Å/V of an aluminum electrolytic capacitor and a facing area is as large as from 700 m<sup>2</sup> to 2500 m<sup>2</sup> compared with from 1 m<sup>2</sup> to 9 m<sup>2</sup> of the aluminum electrolytic capacitor; as a result, the electric double layer capacitor is characterized in that it can obtain a large electrostatic capacity of a farad order. Due to this large electrostatic capacity, that is, a high charge storage density along with recent tendencies of lower voltage and lower current consumption of a semiconductor memory (for example, random access memory referred to as RAM), it has come to be widely used as a memory backup (energy supply source) against an electric power failure of from an instantaneous one to a weeklong one.

##### Constitution of Conventional Example and its Problems

A conventional electric double layer capacitor of this type is constituted as shown in FIG. 1. Namely, it has a structure of, so called, a coin type or a button type in which polarizable electrodes 1 are faced with each other with a separator 2 (electrolytic liquid 3) interposed therebetween and the resultant composite is sealed by metallic cases 5, 6, and a sealing body 4. Since a range of a temperature to be used for an apparatus comprising the electric double layer capacitor is from about  $-10^{\circ}\text{C}$  to about  $+50^{\circ}\text{C}$ , it is necessary to be ensured that a range of temperature to be used for the electric double layer capacitor is at least from  $-25^{\circ}\text{C}$  to  $+70^{\circ}\text{C}$ . However, it has been difficult to carry out such ensuring as described above, particularly at a low temperature side.

#### Object of the Invention

An object of the present invention is to eliminate these conventional drawbacks and to improve to a large extent an electrostatic capacity change in the above-described range of temperature to be used, particularly at a low temperature side.

#### Constitution of the Invention

The present invention allows an average pore diameter of an activated carbon of an electric double layer capacitor in which a separator impregnated with an electrolytic liquid is interposed between polarizable electrodes each comprising an electrode material primarily made of the activated carbon to be  $15 \text{ \AA}$ ; on this occasion, the activated carbon is in a powder

state and is a fibrous fabric or paper and it is ensured that a range of temperature to be used is from  $-25^{\circ}\text{C}$  to  $+70^{\circ}\text{C}$ .

#### Description of Embodiments

According to the present invention, heretofore, as for temperature characteristics of an electric double layer capacitor, on condition that an electrode material and an electrode facing area are constant, as a thickness of a separator becomes thinner, as a density thereof is lower, as an electric conductivity of an electrolyte is higher, or as flowability at a low temperature (that is, using a solvent having a low freezing point) is higher, a better temperature characteristics have ordinarily been obtained. The present inventors have selected various types of separators, electrolytes and solvents based on such a concept as described above. However, there was a narrow selection of such separators as can prevent a passage of a fine activated carbon powder and such electrolytes as can ensure an electric strength (2V); as a result, a well-balanced product was unable to be developed. Meanwhile, the present inventors have found in a course of evaluating the activated carbon in a powder form that there was a large difference in temperature characteristics thereof between those derived from a coconut husk and a sawdust. In other words, in charcoal derived from the coconut husk in which a pore size distribution is particularly positioned in a range of from  $1 \text{ \AA}$  to  $9 \text{ \AA}$ , an electrostatic capacity at  $-25^{\circ}\text{C}/20^{\circ}\text{C}$  reaches as high as -50%,

## ⑫ 特許公報 (B 2)

平4-70770

⑪ Int. Cl. 9

H 01 G 9/00

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

7924-5E

⑭ 公告 平成4年(1992)11月11日

発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 電気二重層キャパシタ

審判 昭63-22227

⑯ 特願 昭58-149595

⑰ 公開 昭60-42809

⑱ 出願 昭58(1983)8月18日

⑲ 昭60(1985)3月7日

⑳ 発明者 村中 孝義 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

㉑ 発明者 森本 茂 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業株式会社内

㉒ 出願人 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地

㉓ 復代理人 弁理士 武田 元敏

審判の合議体 審判長 細谷 博 審判官 柿沢 紀世雄 審判官 有泉 良三

㉔ 参考文献 特開 昭59-105312 (J P, A)

1

2

## ㉕ 特許請求の範囲

1 活性炭を主体とする電極材料からなる分極性電極間に電解液を含浸させたセパレータを介在させて素子を構成する電気二重層キャパシタにおいて、活性炭の平均細孔径を15Å以上としたことを特徴とする電気二重層キャパシタ。

2 活性炭が粉末状及び繊維布またはペーパーである特許請求の範囲第1項記載の電気二重層キャパシタ。

## 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は分極性電極と電解質との界面で形成される電気二重層を利用した静電容量を極めて大きい特徴を有する電気二重層キャパシタに関するものである。この電気二重層キャパシタはアルミニウム酸化膜を誘電体とするアルミ電解コンデンサと比較して、誘電体層の厚みが14Å/Vに対して数Åと薄い上に、対向する面積が数 $\text{cm}^2/\text{g}$ に対して700~2500 $\text{cm}^2/\text{g}$ と大きく、この結果、フアラッドオーダーの大きな静電容量が得られることが特徴である。この大静電容量すなわち高蓄電密度と最近の半導体メモリー(例えばRAM…ランダムアクセスメモリー)の低電圧化・低消費電流化とによつて、瞬時停電から数週間の停電に対するメモリーバックアップ(エネルギー供給源)用として広く用いられるようになった。

## (従来例の構成とその問題点)

従来のこの種の電気二重層キャパシタは、第1図に示すように構成されている。すなわち活性炭を主とした分極性電極1をセパレータ2(電解液3)を介して対向させ、集電板を兼ねた金属ケース5、6と封口体4によつて密封したコイン型またはボタン型と称される構造を有している。ところで、この電気二重層キャパシタが使用される機器の使用温度範囲は-10~+50°C程度であるから少なくともキャパシタの使用温度範囲は-25~+70°Cを保証する必要がある。しかしながら、その保証がとくに低温側において困難な状況にあった。

## (発明の目的)

15 本発明はこのような従来の欠点を除去するもので、前述の使用温度範囲、とくに低温側の静電容量変化を大きく改良する事を目的とするものである。

## (発明の構成)

20 本発明は、活性炭を主体とする電極材料からなる分極性電極間に電解液を含浸させたセパレータを介在させた電気二重層キャパシタの活性炭の平均細孔径を15Å以上とし、活性炭を粉末状及び繊維布またはペーパーとして、-25°C~+70°Cの使用温度範囲を保証したものである。

## (実施例の説明)

本発明は、従来より、電気二重層キャパシタの温度特性は電極材料及び電極対向面積が一定の場合、セパレータの厚みが薄い程、密度が低い程、そして電解液の電導度が高い程、さらには低温における流動性（すなわち、凝固点の低い溶媒を使用する）が高い程、良好な温度特性が得られるのが通例であった。本発明者らも当初、前述の発想のもとに、各種セパレータ、各種電解質と溶媒の選択を行なった。しかしながら、活性炭の微粉の通過を防止できるセパレータ、耐電圧（2V）を確保する電解液となるとその選択は狭いものとなつてしまい、バランスのとれた製品は開発できなかった。ところが、粉末活性炭の検討の中で、ヤシガラを原料としたものとオガクズを原料としたものの温度特性に大きな差がある事を見出した。すなわち、その細孔分布が数 $\mu$ 付近に片寄っているヤシガラ炭では $-25^{\circ}\text{C}/20^{\circ}\text{C}$ の静電容量が $-50\%$ に達するのに対して、十数 $\mu$ 付近に分布しているオガクズ炭では $-25^{\circ}\text{C}/20^{\circ}\text{C}$ の静電容量が $-20\%$ と少ないのである。本発明者らは、次に活性炭化されたカーボン繊維布の賦活度合いによる比表面積（BET法による）別に、キャパシタとした場合の $20^{\circ}\text{C}$ 及び $-25^{\circ}\text{C}$ の静電容量を測定した。表1は賦活度合いによる活性炭化されたカーボン繊維布の各特性の測定値である。尚サンプルは $\phi 25\text{mm}$ 、厚み $1.5\text{mm}$ のもので、電極は $\phi 16\text{mm}$ 、厚み $0.5\text{mm}$ 、セパレータは $\phi 20\text{mm}$ 、 $55\mu\text{m}$ のガラス繊維混抄マニラ麻抄紙を用いた。封口及び絶縁用パッキンはポリプロピレンの成型品を用いた。さらに電解液はガンマーブチロラクトン100部、テトラエチルアンモニウムパークロレート15部を用いた。また活性炭化されたカーボン繊維布の片面には集電性向上のために第2図に示すようにAl導電層7を $200\text{g}/\text{m}^2$ 付着させてある。

表 1

	日付量 $\text{g}/\text{m}^2$	細孔特性		製品特性		
		比表面積	平均細孔径	C(F) $20^{\circ}\text{C}$	C(F) $-25^{\circ}\text{C}$	変化率
(1)	150~200	$\text{m}^2/\text{g}$ 1000	$\text{\AA}$ 8.5	2.2	0.20	% -90.9
(2)	150~200	1500	12	2.0	1.0	-50.0

	日付量 $\text{g}/\text{m}^2$	細孔特性		製品特性		
		比表面積	平均細孔径	C(F) $20^{\circ}\text{C}$	C(F) $-25^{\circ}\text{C}$	変化率
(3)	150~200	2000	15	1.8	1.5	-16.7
(4)	150~200	2500	20	1.7	1.6	-5.9

表 2

	Z(インピーダンス) $\Omega$		静電容量変化率 (%)			
	10Hz	1kHz	250hr	500hr	750hr	1000hr
(1)	10.8	1.8	-48.0	-85.0	—	—
(2)	4.5	1.5	-36.7	-53.0	-87.2	—
(3)	1.5	1.1	-13.2	-20.5	-29.3	-41.3
(4)	1.3	1.0	-6.3	-11.6	-18.7	-23.7

## (発明の効果)

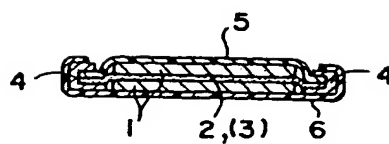
以上の結果より、活性炭の賦活を促進していくと平均細孔径が大きくなっていく。これは賦活の進行により、小さな孔が大きくなり、さらに、その中に小さな孔ができていき、トータル的に表面積が増すものと考えられる。しかしながら、キャパシタの静電容量は $20^{\circ}\text{C}$ に於いては逆の関係となり、 $-25^{\circ}\text{C}$ に於いては平均細孔径の大きい程、その減少度合が少なくなり、その差が予想以上に大きいことがわかる。さらに、Z(インピーダンス)においても10Hzと1kHzの値が接近してくる。また経時変化（2V印加、 $85^{\circ}\text{C}$ での加速テスト）に於いても、賦活が進んだものが良好な事が判明し、その選択によつて大きく特性が改善されることから、本発明の価値は大なるものである。

## 図面の簡単な説明

第1図は電気二重層キャパシタの基本的な構成の断面図、第2図は本発明の実施例に用いた電気二重層キャパシタの断面図である。

1…分極性電極、2…セパレータ、3…電解液、4…封口体、5、6…金属ケース、7…Al導電層。

第 1 図



第 2 図

